

ELECTROCHEMICAL MEASURING SENSOR FOR MEASURING CONCENTRATION OF GAS TO BE MEASURED AND ITS USE

Publication number: JP11248675

Publication date: 1999-09-17

Inventor: JACH OLAF; RIEGEL JOHANN DR; DIEHL LOTHAR DR

Applicant: BOSCH GMBH ROBERT

Classification:

- international: G01N27/409; G01N27/416; G01N27/417; G01N27/409; G01N27/416; G01N27/417; (IPC1-7): G01N27/409; G01N27/416

- European: G01N27/417

Application number: JP19980365075 19981222

Priority number(s): DE19971057824 19971224; DE19981037607 19980819

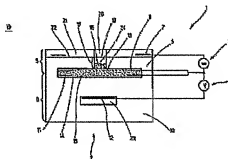
Also published as:

US6280605 (B1)

Report a data error here

Abstract of JP11248675

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrochemical measuring sensor for measuring the concentration of gas to be measured with an electrochemical element. **SOLUTION:** This measuring sensor 1 includes an electrochemical pump cell 5, which has a first solid electrolyte 6, first and second electrodes 7, 8 and a gas space 13 and includes an electrochemical sensor cell (a Nernst cell) 9, which has a second solid electrolyte 10, third and fourth electrodes 11, 12 and a reference gas space, the fourth electrode 12 having a lead provided with a layer 24 for electrically insulating the second solid electrolyte 10.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

特開平11-248675

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月17日

(51) Int.Cl.⁶

G 0 1 N 27/408

27/416

識別記号

F I

G 0 1 N 27/58

27/46

B

3 7 1 C

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-365075

(22) 出願日 平成10年(1998) 12月22日

(31) 優先権主張番号 1 9 7 5 7 8 2 4 . 1

(32) 優先日 1997年12月24日

(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(31) 優先権主張番号 1 9 8 3 7 6 0 7 . 3

(32) 優先日 1998年 8月19日

(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 390023711

ローベルト ボツシュ ゲゼルシャフト
ミット ベシュレンクテル ハフツング
ROBERT BOSCH GESELL
SCHAFT MIT BESCHRAN
KTER HAFTUNG
ドイツ連邦共和国 シュツツガルト
(番地なし)

(72) 発明者 オーラフ ヤッハ

ドイツ連邦共和国 ベーリンゲン メル
セデスシュトラッセ 16

(74) 代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外3名)

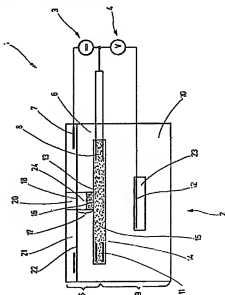
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 測定ガスのガス濃度を測定する電気化学的測定センサ及びその使用

(57) 【要約】

【課題】 電気化学的要素によって測定ガスのガス濃度を測定する電気化学的測定センサを提供する。

【解決手段】 電気化学的ポンプセル(5)が設けられており、このポンプセルが、第1の固体電解質体(6)、第1及び第2の電極(7、8)、及びガス空間(13)を有し、かつ電気化学的センサセル(ネルンストセル)(9)が設けられており、この電気化学的センサセルが、第2の固体電解質体(10)、第3及び第4の電極(11、12)、及び基準ガス空間を有し、その際、第4の電極(12)のリード線(12a)が、第2の固体電解質体(10)に対して電気的に絶縁する層(24; 24')を備えている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電気化学的ポンプセルが設けられており、このポンプセルが、第1の固体電解質体、第1及び第2の電極、及びガス空間を有し、このガス空間が、ガス入口開口を介して測定ガス空間に接続されており、かつこのガス空間内に両方の電極のうちの一方が配置されており、かつ電気化学的センサセル（ネルンストセル）を備えた第2の固体電解質体が設けられており、このセンサセルが、第3の電極、及び基準ガス空間を有し、この基準ガス空間内に第4の電極が配置されており、その際、電極が、電気的接触のためにリード線を有する、電気化学的要素によって測定ガスのガス濃度を測定する電気化学的測定センサにおいて、第4の電極（12）のリード線（12a）が、第2の固体電解質体（10）に対して電気的に絶縁する層（24；24'）を備えていることを特徴とする、電気化学的測定センサ。

【請求項2】 層（24；24'）が、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）からなるか又は酸化アルミニウムを含む、請求項1に記載の電気化学的測定センサ。

【請求項3】 層（24；24'）が、プリント層として、第2の固体電解質体（10）又はリード線（12a）上に取付けられている、請求項1又は2に記載の電気化学的測定センサ。

【請求項4】 層（24；24'）が、密に接続されている、請求項1から3までのいずれか1項に記載の電気化学的測定センサ。

【請求項5】 層（24；24'）が、多孔性である、請求項1から3までのいずれか1項に記載の電気化学的測定センサ。

【請求項6】 層（24；24'）が、少なくとも第4の電極（12）のリード線（12a）程度の幅を有する、請求項1から5までのいずれか1項に記載の電気化学的測定センサ。

【請求項7】 層（24；24'）が、基準ガス空間（23）に付属の基準ガス通路（23a）程度の幅を有し、この基準ガス通路内に、第4の電極（12）のリード線（12a）がある、請求項1から6までのいずれか1項に記載の電気化学的測定センサ。

【請求項8】 第4の電極（12）のリード線（12a）が、基準ガス通路（23a）よりも著しく狭い、請求項1から7までのいずれか1項に記載の電気化学的測定センサ。

【請求項9】 層（24'）が、リード線（12a）を完全に囲んでいる、請求項1から8までのいずれか1項に記載の電気化学的測定センサ。

【請求項10】 層（24'）が、部分層（24a；24b）によって形成されている、請求項9に記載の電気化学的測定センサ。

【請求項11】 層（24；24'）とリード線（12a）との間にガス密の障壁が設けられている、請求項1

又は5に記載の電気化学的測定センサ。

【請求項12】 内燃機関におけるガス混合物の入値を測定するための、請求項1から11までのいずれか1項に記載の電気化学的測定センサの使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、請求項1記載の、電気化学的ポンプセルが設けられており、このポンプセルが、第1の固体電解質体、第1及び第2の電極、及びガス空間を有し、このガス空間が、ガス入口開口を介して測定ガス空間に接続されており、かつこのガス空間内に両方の電極のうちの一方が配置されており、かつ電気化学的センサセル（ネルンストセル）を備えた第2の固体電解質体が設けられており、このセンサセルが、第3の電極、及び基準ガス空間を有し、この基準ガス空間内に第4の電極が配置されており、その際、電極が、電気的接触のためにリード線を有する、電気化学的要素によって測定ガスのガス濃度を測定する電気化学的測定センサならびに請求項12記載の、ガス混合物の入値を測定するための電気化学的測定センサの使用に関する。

【0002】

【従来の技術】 類概念に記載したような電気化学的測定センサは、周知である。これらは、電気化学的要素を含み、この要素は、有利には平らな第1の固体電解質体、及び第1及び第2の有利には多孔性の電極を備えた電気化学的ポンプセルを有する。さらにこの測定センサは、ポンプセルと共同動作する電気化学的センサセルを有し、このセンサセルは、有利には平らな第2の固体電解質体、及び第3及び第4の有利には多孔性の電極を有する。さらに電気化学的測定センサはガス入口開口及びガス入口通路を有し、このガス入口通路は、一方において測定ガス空間に接続されている。ガス入口通路は、他方においてガス空間とも称する中空空間に口を開いており、この中空空間は、電気化学的要素内にある。ガス空間内に、第2及び第3の電極、及び有利には拡散抵抗装置が配置されている。これらは、多孔性充填物によって形成することができる。測定ガスは、ガス入口開口及びガス入口通路を介して中空空間に到達し、その際、ポンプセルの第1及び第2の電極は、ガス空間内への測定ガスの侵入に制御作用する。それにより測定すべきガス成分の管理された分圧が準備される。拡散抵抗装置及び例えば第2の固体電解質体内に配置された基準ガス空間における分圧に基づいて設定される第2の固体電解質体の電極の間の電気化学的な電位差は、電気化学的な要素の外にある検出装置によって、例えば電圧測定装置によって検出することができる。

【0003】 初めに述べたような電気化学的測定センサは、専門名称「プラナー広帯域-入センサ」(planare Breitband-Lambdasonde)として、内燃機関の触媒排気ガス解毒部に利用されている。

【0004】これらが、とくに高い動作温度の際に、 $\lambda = 1$ —通過の際に大きなリプルを有することは、周知の電気化学的測定センサにおいて不利である。このことは、とくに入値が制御量を示す制御過程において、問題を引起す。入信号のリプルによってかなりの場合に、十分に安定な出力量を生じることができない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、電気化学的要素によって測定ガス中のガス濃度を測定する電気化学的測定センサを提供する。測定センサは、電気化学的ポンプセルを含み、このポンプセルは、第1の固体電解質体、第1及び第2の電極、及びガス空間を有し、このガス空間は、ガス入口開口を介して測定ガス空間に接続されている。さらに電気化学的センサセル（ネルンストセル）が設けられており、このセンサセルは、第3の電極、及び基準ガス空間を有し、この基準ガス空間内に第4の電極が配置されており、その際、電極は、電気的接触のためにリード線を有する。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、次のことが考慮されている。すなわち第4の電極へのリード線が、第2の固体電解質体に対して電気的に絶縁する層を備えている。周知の電気化学的測定センサにおける電極リード線の抵抗接続は、センサセルのネルンスト電圧へのポンプ電圧の反作用を引起すことがあつたとわかつた。このことは、とくに一層高い動作温度の際に、 $\lambda = 1$ —リプル（突然のガス交換の際の過渡現象）の周知であるが不所望な現象に対する原因である。

【0007】固体電解質体に対する、したがって別の電極リード線に対する第4の電極のリード線の本発明による抵抗デカップリングによって、 $\lambda = 1$ —リプルは、有利に減少し、又はそれどころか回避される。したがって本発明による電気化学的測定センサは、従来の技術に対して改善された制御ダイナミクスを有する。

【0008】有利な構成において、層が、酸化アルミニウムからなり、又は酸化アルミニウムを含むことが考慮されている。

【0009】有利な構成において、層は、したがって抵抗デカップリングを行なう絶縁材料は、プリント層として、固体電解質体又は電極リード線上に取付けられている。

【0010】有利な実施例において、層が、少なくとも第4の電極のリード線程度の幅を有することが考慮されている。その代わり、層が、基準ガス空間に付属の基準ガス通過程度の幅を有し、この基準ガス通路内に、第4の電極のリード線があることを考慮してもよい。その際、電気的に絶縁する層は、リード線と基準ガス通路の壁との間にあり、この基準ガス通路は、第2の固体電解質体内にある。

【0011】有利な実施例は、第4の電極のリード線

が、基準ガス通路よりも著しく狭い点において突出している。それによりネルンスト電圧へのポンプ電圧の入力結合（Einkopplung）が追加的に阻止される。なぜならリード線の表面積は小さいからである。

【0012】本発明による測定センサ及びその電気化学的要素の製造は、目的に合うように、酸素を通す例えば安定化した二酸化ジルコニウムからなる板状又はフィルム状の固体電解質を前提とし、かつこれを両側からそれに所属の導電層を含む内側及び外側のそれぞれ1つのポンプ電極によってコーティングし、これらの導電層が電気的な接触のためのリード線をなすことによって行なわれる。導電層と固体電解質フィルムとの間に、本発明による抵抗層が取付けられる。すなわち導電層は、有利には層上に取付けられる。その際、内側のポンプ電極は、有利なように測定ガスが供給される拡散又はガス入口通路の縁範囲にある。ガス入口通路は、ガス拡散抵抗として形成することができる。このようにして得られたポンプセルは、それから第2の固体電解質フィルム及び第3の場合によっては加熱ユニットになるように形成された固体電解質フィルムからなる同様に製造されたセンサセル（ネルンストセル）とともに、積層化することができる。かつ焼結することができる。

【0013】多孔性充填物の、例えばガス空間内における拡散障壁の製造のために、利用された固体電解質フィルムのものに相当する又は近い適当な熱膨張特性を有するセラミック材料からなるものと多孔性に焼結するフィルム挿入物が前提となる。有利には充填のためにセラミック材料からなるフィルム挿入物が利用され、固体電解質フィルムもこの材料からなる。挿入物の多孔性は、サーマルカーボンブラック粉末、有機化合物又は塩のようないわゆる細孔形成剤によって製造することができる。これらの細孔形成剤は、焼結プロセスにおいて焼結し、分解され、又は蒸発する。

【0014】とくに有利なように、本発明は、内燃機関のガス混合物の入値を測定する広帯域— λ —センサに関する。入値又は“空気過剰率”は、その際に現在の空気—燃料比対理論的な空気—燃料比の比として定義されている。センサは、境界電流変化を介して排気ガスの酸素含有量を測定する。

【0015】その他の構成は、特許請求の範囲従属請求項から明らかである。

【0016】

【実施例】図面を引用して実施例により本発明を詳細に説明する。

【0017】図1は、電気化学的測定センサ1を断面図で示しており、この測定センサは、電気化学的要素2、エネルギー供給装置として使われる電圧供給装置3、及び電圧測定装置4として実現可能な評価装置を有する。

【0018】電気化学的要素2は、電気化学的ポンプセルを有し、このポンプセルは、第1の平らな固体電解

質体6、第1の多孔性電極7及び第2の多孔性電極8を含んでいる。電極7及び8は、有利にはリング状に形成されており、かつ電気的接触のためにそれぞれ1つのリード線7a又は8a(図2)を介して電気化学的要素2から外へ導かれている。リード線7aは第1の電極7に付属しており、リード線8aは、第2の電極8のため及びリング状に構成することができる第3の電極11のためのリード線として使われる。

【0019】以下要素2とのみ称する電気化学的な要素は、さらに電気化学的なセンサセル9(ネルンストセル)を有し、このセンサセルは、第2の固体電解質体10、及び第3及び第4の電極11、12を有する。第4の電極12は、リード線12a(図2)を介して電気化学的要素2から外へ導かれている。

【0020】ポンパセルは、外部電圧供給装置3によって第1及び第2の電極7及び8において電圧を供給される。しかしその代わりに電流供給装置を設けることも可能である。

【0021】第1及び第2の固体電解質体6及び10は、互いに結合されており、かつガス空間とも称する内側の中空空間14を囲んでいる。この中空空間は、多孔性材料15によって完全に又は部分的に満たされており、かつ第2及び第3の電極8及び11を含んでいる。内側中空空間14は、部分的に多孔性充填物16を装入されたガス入口通路17を介して、測定ガス19に結合されている。ガス入口開口18の上には多孔性カバー20が取付けられており、このカバーは、多孔性保護層21の一部であることができる。この保護層21は、測定ガス空間19の方に向いた第1の固体電解質体6の面22に取付けられており、かつそれにより第1の電極7を覆っている。

【0022】第2の固体電解質体10は、基準ガス空間23を有する。この基準ガス空間に、基準ガス通路23aが付属しており、この基準ガス通路を通じて基準ガスとも称する比較ガスが、基準ガス空間23内に導入できる。

【0023】測定ガス空間19から測定ガスは、ガス入口開口18及びガス入口通路17を介して内側中空空間14に到達し、その際、ポンパセル9の第1及び第2の電極7及び8に加えられるポンパ電圧によって、酸素の供給ポンピング及び放出ポンピングにより管理された分圧が設定される。ポンパセルのエネルギー供給又は電圧供給は、一すで述べたように、電気化学的要素2の外に取付けられた電圧供給装置3から与えられる。

【0024】ガス空間13と第2の固体電解質体10内に配置された基準ガス空間における異なったガス分圧に基づいて、センサセル9の第3及び第4の電極11及び12の間に電気化学的な電位差が生じる。この電位差は、電気化学的要素の外にある電気測定装置4によって検出される。ここにおいて一般に評価装置を設けること

は、明らかに可能である。

【0025】カバー20及びその下にある中空空間24は、測定ガス内に含まれる液状及び固体の成分の侵入を阻止する。これらは、例えば内燃機関の排気ガス中におけるガソリン又はすばり粒子であることがある。したがってこのガソリンがガス入口開口及びガス入口通路を介してガス空間13内に到達することは阻止される。

【0026】図2は、図1の電気化学的測定センサ2を大幅に簡略化した表示の断面で示しており、その際、切断平面は、図1の図平面に対して平行である。基準ガス通路23a内に電気的に絶縁する層24が配置されている。この層24は、基準ガス通路23aの上層25に付属している。図2によれば、層24は、基準ガス通路23aの全幅にわたって延びている。しかし層24が、基準電極とも称する第4の電極12のリード線12aの程度の幅であることも可能である。その際、リード線12aが固体電解質体10から電気的に絶縁されて取付けられていることが重要である。そのために層24の幅は、少なくともリード線12aの幅に相当するように選定される。

【0027】有利な構成において、層24は、酸化アルミニウム(Al_2O_3)からなるプリント層から製造されており、このプリント層は、要素2を製造する際に、ペーストとして固体電解質体上に又はリード線12a上に取付けられ、かつ焼いて焼結される。有利には密に焼結されるこのプリント層によって、基準ガス通路23a内への排気ガス(測定ガス)又はガソリンの引続き案内も避けられる。このことは、とくに層24が、一すで述べたように、基準基準ガス通路23aの全幅にわたって延びているときの場合である。保護層24は、リード線12aの全長にわたって延びている。

【0028】しかしながら層24を、電気的に絶縁する層としてだけ構成することも可能である。その際、層24は、多孔性にして実現することができる。なお図2において、リード線12aが、基準ガス通路23aよりも著しく狭いことがわかる。

【0029】全体として電気的に絶縁する層24から、リード線12a及び8a又は7aの抵抗デカップリングが生じるので、ポンパ電圧 U_s は、センサセル9のセンサ電圧又はネルンスト電圧 U_n に入力結合することはない。このことは、とくに有利なように、とくにわずかなリアルを有するセンサセル9の出力信号を生じ、したがってここではいわゆる $\lambda=1$ リアルは少なくとも減少されている。

【0030】図3は、リード線12a及び8a又は7aの抵抗デカップリングの第2の実施例を示している。一すで前に述べたように、ポンパ電圧 U_s は、センサセル9(図1)のセンサ電圧又はネルンスト電圧 U_n に入力結合することはない。抵抗デカップリングは、リード線12aが、完全に電気的に絶縁する層2

4' によって囲まれているようにして構成されている。層24'は、2つの部分層24a又は24bによって形成することができ、その際、層24aは、図2によるそう24のように、基準ガス通路23aの表面25に付属している。層24a上において表面25から離れた方の側に、第4の電極12のためのリード線12aが取付けられている。電気的に絶縁する層24bは、リード線12aが完全に囲まれているように、層24a上に取付けられている。図3において、層24'又は24a及び24bの幅が、基準ガス通路23aの全幅にわたって延びていることがわかる。

【0031】層24'は、多孔性の又は密に焼結する絶縁層として製造することができ、この絶縁層は、酸化アルミニウム (Al_2O_3) からなり、又は酸化アルミニウムを含んでいる。層が多孔性の絶縁体として構成されている場合、有利にはリード線12aは、層24'に対してガス密な障壁を備えていることが考慮されているので、電極12の有効表面は、リード線12aによって拡大されない、このことは、センサセル9のセンサ電圧又はネルンスト電圧Uの不受望な影響に至ることがある。

【0032】図4による実施例は、図3による実施例と次の点においてだけ相違している。すなわち層24'は、基準ガス通路23aの全幅にわたって延びていない。層24'は、図4による要素2においても、リード線12aを完全に囲むことができ、すなわち層24'は、2つの部分層24a及び24bによって形成することができ、これらの部分層は、リード線12aを完全に囲んでいる。しかしながら図2による実施例に示すよう

に、基準ガス通路23aの表面25に付属する電気的に絶縁する層24aだけを設けることも可能である。明らかに電気的に絶縁する層24'は、図2及び3による実施例においてすでに説明したように、多孔性に及び密に焼結するように構成することができ、層24'が、多孔性の電気的な絶縁体として構成されている場合、図4による実施例においても、有利にはリード線12aがガス密な障壁によって囲まれていることが考慮されており、したがってこの障壁は、リード線12aと層24'との間に置かれるようになる。

【図面の簡単な説明】

【図1】測定センサの第1の実施例を示す断面図である。

【図2】切断面が図1の切断面に対して平行に延びた図1による測定センサを示す断面図である。

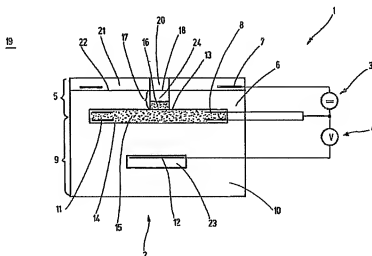
【図3】切断面が図1の切断面に対して平行になった測定センサの別の実施例を示す断面図である。

【図4】切断面が図1の切断面に対して平行になった測定センサの別の実施例を示す断面図である。

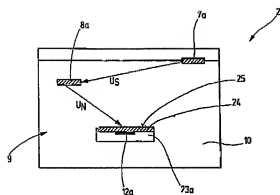
【符号の説明】

1 測定センサ、 2 電気化学的要素、 3 電圧供給装置、 4 電圧測定装置、 5 ポンプセル、 6 第1の固体電解質、 7 第1の電極、 8 第2の電極、 9 センサセル、 10 第2の固体電解質、 11 第3の電極、 12 第4の電極、 12a リード線、 13 ガス空間、 23 基準ガス空間、 23a 基準ガス通路、 24 絶縁層、 24' 絶縁層、 24a 部分層、 24b 部分層

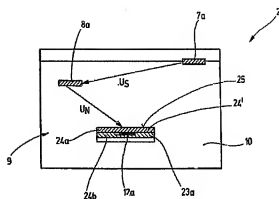
【図1】



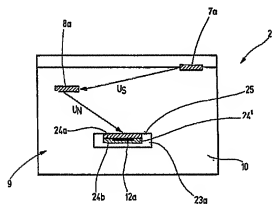
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 ヨハン リーゲル
ドイツ連邦共和国 ビーティッヒハイムー
ビッシンゲン アイヒェンヴェーク 27

(72)発明者 ローター ディール
ドイツ連邦共和国 シュツツトガルト グ
ルーベンエッカー 141